

申請日期	88.8.20
案 號	8811P3.0
類 別	507C45/00

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	醛醇縮合之方法
	英 文	Process for carrying out aldol condensations
二、發明 創作人	姓 名	1. 威爾弗利德布斯奇肯 Dr. Wilfried Büschken 2. 克勞斯迪德威斯 Dr. Klaus-Diether Wiese 3. 固易德波茲門 Dr. Guido Protzmann
	國 籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
三、申請人	住、居所	1. 德國 D-45721 哈頓羅森肯 10 2. 德國 D-45721 哈頓茲麻克威 8 號 3. 德國 D-45772 瑪耳利普威格 195 號
	姓 名 (名稱)	奧塞諾石蠟化學有限公司 (OXENO OLEFINCHEMIE GmbH)
	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德國 D-45764 瑪耳波耳巴曼街 1 號
	代 表 人 姓 名	愛德華威斯爾 (Dr. Eduard Wessel) 馬泰斯威格納 (Matthias Wegener)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

德

1999 年 11 月 24 日申請案號第 199 56 410.8

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明（ ）

本發明係關於一種進行醛醇縮合之方法，及醛醇縮合產物之用途。

醛醇縮合為以工業規模進行之重要反應。由於其反應性，由其得到之 α, β -不飽和羰基化合物為用於許多有機化合物合成之起始材料，例如，用於藥物香精製造之中間產物。此外， α, β -不飽和醛可氫化形成飽和醛，其特別地氧化成對應之羧酸。其用於製造潤滑劑、乾燥劑、預酯或塑膠用安定劑。 α, β -不飽和醛之完全氫化產生飽和一級醇，其用於製造清潔劑及塑性劑或作為溶劑。

醛醇縮合為2種酮基化合物(醛或酮)排除水形成1種含烯烴雙鍵與羰官能基之化合物之反應。例如，如果僅使用1種醛作為起始材料，則形成具有起始醛之2倍碳原子數量之不飽和醛。此型反應藉酸與鹼催化。在工業程序中，較佳為鹼，特別是如NaOH之無機鹼。

目前最重要的此型工業方法為正丁醛形成2-乙基己-2-烯醛之縮合，其為用於塑性劑醇2-乙基己醇製備之中間產物。

進行此反應之可能方式敘述於SRI-Report 21C。此反應在2個串列連接之縮合反應器中進行。至於觸媒，則使用2強度%之氫氧化鈉溶液。在各反應器中之停留時間為約14分鐘。藉冷卻在第一反應器中將反應溫度維持在85℃，及在第二反應器為90℃，即，反應並非絕熱，而且必須去除反應熱。反應混合物繼而在沈降容器中藉相分離分離成觸媒水溶液及有機相。觸媒相回到第一反應器。部

五、發明說明(2)

份之觸媒流出以去除副產物及反應水，而且以新鮮之觸媒溶液取代。已分離之有機產物相使用水將鹼洗去。將清洗水泵至第一反應器。藉分餾自粗產物分離水及正丁醛，並且再循環至第一反應器。已無這些低沸物之產物可如此使用，或可藉蒸餾加工以產生純產物(2-乙基己-2-烯醛)。

依照 DE 3530839 專利，正丁醛形成 2-乙基己-2-烯醛之縮合在 0.5-5 強度%之氫氧化鈉作為觸媒而存在下，在超大氣壓力下在 100-170℃之流動管中進行。停留時間為 0.2-5 分鐘。在冷卻至 60℃之後，反應產物藉相分離分離成觸媒相及產物相。部份之觸媒相流出且以新鮮觸媒溶液取代，然後將觸媒相再循環至流動管。

缺點為反應水藉觸媒溶液之排放而去除。此流因此遠大於純粹去除坎尼乍若反應形成之羧酸所需。如此生成高觸媒消耗。排放之氫氧化鈉溶液含有機化合物，因此必須在流出物處理廠加工或棄置，因此招致額外之成本。

癸醛，塑性劑醇癸醇(主要組份：異丙基庚醇)之先質，類似 2-乙基己醛藉 C₅-醛之醛醇縮合而製備。各種完成之方法敘述於，例如，DE 4 243 524、EP 562 450、EP 562 451、EP 646 563、或 DE 4 243 524 專利。

依照 EP 562 451 與 EP 646 563 專利，以習知方法進行戊醛之醛醇縮合，即，使用類似 SR121C 中所述 2-乙基己-2-烯醛製備之方法。因此其遭受相同之缺點。

此外，連續醛醇縮合方法揭示於 EP 634 994 專利。此方法由以下步驟組成：

五、發明說明()

- a) 將起始醛及觸媒水溶液進料至在非絕熱條件下操作之攪拌反應器中。
- b) 將由攪拌反應器得到之反應混合物引入蒸餾管柱之中間部份。
- c) 在蒸餾管柱頂部得到之產物為起始材料與水之氣態混合物，其在縮合後分離成有機上相及水性下相。
- d) 排放部份之水相。
- e) 將有機上相再循環至反應器。
- f) 蒸餾得到之底部產物為含觸媒水溶液、產物、及副產物(高碳醛醇加成或醛醇縮合產物、坎尼乍若反應形成之羧酸與醇)之混合物。
- g) 將底部產物冷卻。
- h) 冷卻之底部產物分離成二相。有機上相含產物、其他反應之相當高分子量產物、及少量之觸媒溶液。下相為觸媒水溶液，其含形成鹽之羧酸作為副產物，且被產物飽和。
- i) 將已分離之觸媒相再循環至反應器。
- j) 取出產物相(上相)。

此方法具有許多缺點：

- a) 能量平衡可改良，因為未利用反應熱。反應熱必須藉由將反應器冷卻而控制，而且反應器輸出之蒸餾需要能量。需要冷卻介質以將來自蒸餾之底部產物冷卻。
- b) 在蒸餾時，由於觸媒相而為鹼性之反應混合物接受熱應力，其因坎尼乍若反應而有利於副產物之形成，因此降低產率。結果，大量之觸媒溶液必須流出且以新鮮溶液取代

五、發明說明(4)

，以保持羧酸鹽溶液之濃度固定。

c)自工廠取出粗最終產物而不清洗。因此其仍含少量之觸媒，其造成觸媒之損失。此外，輸送之觸媒可在粗產物儲存時造成產物品質之退化。在化學合成中使用產物時，例如，氫化，這些觸媒殘渣可造成問題。

因此，本發明之目的為發展一種縮合酮基化合物以形成 α, β -不飽和酮基化合物之方法，其比已知方法更環境友善且具有較佳之經濟性。

本發明因而提供一種藉具有1至15個碳原子之醛及/或酮之鹼催化醛醇縮合，製備 α, β -不飽和酮基化合物之方法，其中在絕熱反應中以觸媒水溶液反應醛及/或酮，而且以此方式得到之反應混合物在快速蒸餾分離成包含水、醛及/或醛之頂部產物，及包含 α, β -不飽和酮基化合物與水性觸媒相之底部產物。

本發明之方法適合所有可進行醛醇縮合反應之酮基化合物或酮基化合物之混合物之反應。如果僅使用1種酮基化合物，其必須在相同碳原子上具有2個 α -氫(鄰近C=O基)。如果使用2或更多種不同之酮基化合物，則至少一種化合物必須在相同碳原子上具有2個 α -氫。

以下化合物特別適合本發明之方法：

在相同碳原子上具有2個 α -氫之酮基化合物；乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、3-甲基丁醛、正己醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、正庚醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛、丙酮、甲乙酮、環己酮、苯乙酮。

五、發明說明（5）

在相同碳原子上具有 1 個 α -氫之酮基化合物之實例爲：
異丁醛、2-甲基丁醛、2-甲基戊醛、2-乙基己醛、環己基
碳醛、苯基-2-丙基酮。

不具有 α -氫之酮基化合物之實例爲：苯甲醛、2,2-二
甲基丙醛、二苯基酮。

較佳爲使用具有 1 至 15 個碳原子之酮基化合物及 / 或其
混合物。特別是使用已藉烯烴之氫甲基化製造者。較佳之
起始材料爲：正丁醛、正戊醛、正丁醛與異丁醛之混合
物、正戊醛與 2-甲基丁醛或 3-甲基丁醛之混合物或對應之
三成分混合物。同樣地可使用 C_4 -與 C_5 -醛或異構壬醛之混
合物。

至於觸媒，可使用鹼金屬或鹼土金屬化合物、或三級胺
形式之氫氧化物、碳酸氫鹽、碳酸鹽、羧酸鹽或其混合
物，在各情形爲水溶液。較佳爲使用鹼金屬氫氧化物溶液
作爲觸媒水溶液，如氫氧化鈉溶液。

觸媒水溶液中之鹼性觸媒之濃度通常爲 0.1 至 10 重量
%，特別是 0.1 至 3 重量%。由於在反應中形成水，進入
反應器之進料中之觸媒溶液濃度比自反應器外流爲高。由
於如次級反應發生之坎尼乍若反應，醇及羧酸由起始材料
及較低程度由產物形成，而且其在觸媒相中以其鹽之形式
累積。使部份之觸媒溶液流出及以等量之新鮮鹼取代造成
觸媒水溶液中之羧酸鹽濃度保持在 5 至 40 重量%之範圍。

觸媒水溶液相對有機起始材料相之比例可在廣泛之限制

五、發明說明(b)

內變化。如果在本發明之方法中使用管式反應器，至少 1:2，較佳為大於 1:10 之有機對觸媒相之質量比例為有用的。其可應用於攪拌容器之使用。

在本發明之特定具體實施例中，觸媒溶液之濃度受流出或再循環方法控制。

在反應器出口之反應混合物之溫度有利地高於觸媒水溶液之沸點 80℃至 180℃。在使用攪拌容器時，其對應反應混合物之溫度。在流動管或管式反應器，因為絕熱反應條件而僅在反應器末端達到此溫度。不論反應器之型式如何，本發明之方法絕熱地進行。

反應裝置之壓力由反應混合物在上示溫度之蒸氣壓決定。本發明之醛醇縮合較佳為在 1.1 至 20 巴進行。

用於本發明之醛醇縮合之反應裝置可為至少一個攪拌容器或攪拌容器之串連或至少一個管式反應器或流動管。在各型反應器中，可藉攪拌裝置或靜態混合器確定二相之廣泛混合。

將起始材料與觸媒水溶液一起或分別地進料至絕熱地操作之反應器。如果需要，則與來自快速蒸餾之頂部產物一起。

在快速蒸餾裝置中將離開反應器之反應混合物去壓，較佳為至大氣壓力。在高沸起始材料之情形，去壓可在輕微真空(0.1-1 巴)中進行。

快速蒸餾可如急驟蒸餾、如在落膜蒸發器中之蒸餾、如在薄膜蒸發器中之蒸餾、或如在組合落膜/薄膜蒸發器中

五、發明說明(7)

之蒸餾進行。下述之急驟蒸餾為較佳之變化，因為其在技術上最簡單。快速蒸餾應使反應產物接受儘可能少之觸媒造成之熱與化學應力，而且因此較佳為使用不超過 1 分鐘之停留時間進行。類似之蒸餾具有超過 5 分鐘之停留時間。如底部產物之溫度比進料低之結果，簡單蒸餾，特別是急驟蒸餾，較佳為絕熱地進行。

反應混合物藉快速蒸餾分離成包括水、醛及 / 或酮 (起始材料) 之頂部產物，及包括 α, β - 不飽和酮基化合物與水性觸媒相之底部產物。

除了上述水與起始材料之混合物，頂部產物可含其他之低沸物 (例如，對應起始材料之醇) 及少量之 α, β - 不飽和酮基化合物。除了 α, β - 不飽和酮基化合物與觸媒相之混合物，底部產物可含高碳縮合產物、來自起始材料之坎尼乍若反應之產物、及少量之起始材料。

較佳之來自快速蒸餾之未冷卻底部產物可在沈降容器中分離成有機相 (產物相) 及水相，即，水性觸媒相。

在以水 (較佳為使用快速蒸餾之頂部產物之水相) 清洗殘量之觸媒後，自方法中取出有機產物相。此粗產物可直接用於其他反應，例如，氫化。如果需要，可另外分離高沸物 (高醛醇加成與醛醇濃縮產物)，而且至少部份地回到縮合反應器。

如果需要，水性觸媒相與得到之清洗水一起回到醛醇縮合反應。為了保持副產物含量固定，小部份之觸媒相可流出且以等量之新鮮觸媒取代。

五、發明說明(8)

來自快速蒸餾之頂部產物在低於水之沸點且低於最少共沸液沸點之溫度濃縮。如此產生可分離成有機相與水相之液態混合物。

如果需要，可將頂部產物之有機相泵回醛醇縮合反應器；其部份可流出。

使用頂部產物之水相之其他部份或全部之水相排放反應水。水相仍含溶解形式之有機物質，主要為起始材料。廢水可直接或在預備純化後送至流出物處理廠。預備純化可藉蒸氣汽提或藉由共沸蒸餾有機物質而進行。

在氫化產生不飽和醇之後，特別地可使用藉本發明方法製備之醛醇縮合產物作為清潔劑或塑性劑醇。

本發明之醛醇縮合方法較佳為連續地進行。以實例之方式，第 1 圖顯示可進行本發明方法之工廠之方塊圖。

將包括起始材料 1，如果需要，及再循環有機相 23、觸媒水溶液 2、再循環觸媒溶液 12、與清洗水 16 之混合物 4 進料至反應器 5 中。在快速蒸餾裝置(在此為急驟容器 7)中將離開反應器之反應混合物 6 去壓。如此產生頂部產物 9 及底部產物 8。底部產物 8 在沈降容器 10 中分離成產物相 13 及觸媒相 11，如果需要，其在次流 26 流出後再循環至反應器 5。在洗滌器 14 中使用來自沈降容器 19 之水清洗產物相 13。產物相 15 離開工廠。將清洗水 16 再循環至反應器 5。氣態頂部產物 9 在冷卻器 17 中冷凝。冷凝液 18 在沈降容器 19 中分離成有機相 20 及水相 21。在次流 22 流出後，有機相 20 如流 23 輸送至反應器 5。自

五、發明說明(9)

水相 21 去除反應水 25 且使用其餘 24 清洗容器 14 中之產物相。

本發明之方法具有優於已知文獻之顯著優點：如絕熱反應條件之結果，反應熱保持在反應混合物中。其在快速蒸餾中利用以蒸發頂部產物，即，水與未反應起始材料。來自此方法之熱損失亦因流 8 可在容器 10 中不必冷卻而分離，而且觸媒相 11 可趁熱回到反應器而最少。

比較 EP 0 634 994 B1 專利之方法，本發明之方法另外具有以下之優點：由於其保持在容器 7 與 10 中僅短時間，反應混合物在鹼觸媒溶液存在下接受熱及化學應力遠比分餾蒸餾短之時間。結果，因次尼乍若反應形成較少量之羧酸。其表示較高之產物產率。由於必須排放較少之羧酸(其如鹽存在於觸媒溶液中)，觸媒損失較小。此外，利用部份之蒸餾之水清洗粗產物為有利的。

比較其中反應水保持在觸媒溶液中且與其一起排放之習知方法，本發明之方法具有較低觸媒消耗之額外優點。

以下之實例描述本發明而非限制其在申請專利範圍中定義之範圍。

在第 2 圖所略示之實驗裝置中進行醛醇縮合。在此裝置中，觸媒相 2 藉泵 1 循環。醛或醛混合物經管線 3 引入，或不同之醛分別地經管線 3 與 4 引入，而且混合至觸媒中。對於下述之實例，作為起始材料之戊醛完全經管線 3 混合。將以此方式得到之多相混合物 5 泵經具有 3 米長度及 17.3 毫米寬度，而且具有水壓直徑 2 毫米之靜態混合元

五、發明說明 (10)

件之管式反應器 6。生成之混合物 7，其包括反應產物、未反應起始材料與觸媒相，在急驟容器 8 中去壓。如此產生頂部產物 9 及底部產物 10。將液體流 10 送至相分離容器 11。在此，分離且再循環水性觸媒相 2。通過堰之有機相含反應產物且經管路 12 取出。反應器 6 在約 2 巴之氮下操作；急驟容器 8 之壓力示於表 1。

爲了確定固定觸媒組成物，小次流之觸媒經管線 16 流出且經管線 17 藉新鮮觸媒之引入取代。

位於反應器外部之熱交換器 13、14 與 15 爲選用的；反應本身或反應器 6 絕熱地操作。熱交換器 13 可用於將觸媒相預熱，特別是在起動反應器時。熱交換器 14 可用以去除部份之反應熱，例如，如果反應混合物對於快速蒸餾太熱。熱交換器 15 用以控制底部產物之相分離，因爲其爲溫度相關的。

以下之實例敘述上述連續裝置對本發明方法之用途，例如，其使用戊醛之醛醇縮合形成 2-丙基戊醛 (2Phal)。在反應物之自發壓力將 400 公斤/小時之觸媒送經反應器。觸媒之溫度、急驟容器中之壓力、及起始材料 (3) 之進料速率示於表 1。表 2 敘述來自急驟容器之頂部與底部產物。

使用之觸媒溶液爲具有 3 重量%濃度之 NaOH 之氫氧化鈉水溶液。

五、發明說明 (')

表 1

實 例	戊 醛 (3) [g / h]	P (急 驟) [巴]	T [°C]
1	1150	0.80	110
2	6200	0.70	110
3	13000	0.50	110
4	1100	0.55	105
5	4900	0.45	105
6	7900	0.36	105
7	1050	0.20	98
8	4900	0.15	98

表 2

實 例	頂 部 產 物 (9)			底 部 產 物 (10)	
	水 [g / h]	戊 醛 [g / h]	2PHal [g / h]	2PHal [g / h]	戊 醛 [g / h]
1	109	88	26	940	0.9
2	594	433	101	5108	4.3
3	1293	614	276	11116	6.1
4	97	150	21	838	1.5
5	451	498	98	3878	5.0
6	777	409	167	6679	4.1
7	101	65	22	865	0.6
8	461	455	84	3965	4.6

實例顯示反應熱足以藉急驟蒸餾分離反應水。急驟蒸餾將產物中之戊醛含量減少至低於 0.2 質量%，使得其可無額外分餾而進一步處理。

五、發明說明 (12)

符號之說明

第 1 圖

- 1...起始材料
- 2...觸媒水溶液
- 4...混合物
- 5...反應器
- 6...反應混合物
- 7...急驟容器
- 8...底部產物
- 9...頂部產物
- 10...沈降容器
- 11...觸媒相
- 12...再循環觸媒溶液
- 13...產物相
- 14...洗滌器
- 15...產物相
- 16...清洗水
- 17...冷卻器
- 18...冷凝液
- 19...沈降容器
- 20...有機相
- 21...沈降容器
- 22...次流
- 23...流

五、發明說明（ 17 ）

24...其餘

25...反應水

第 2 圖

1...泵

2...觸媒相

3...管線

4...管線

5...多相混合物

6...管式反應器

7...混合物

8...急驟容器

9...頂部產物

10...底部產物

11...分離容器

12...管線

13...熱交換器

14...熱交換器

15...熱交換器

16...管線

17...管線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

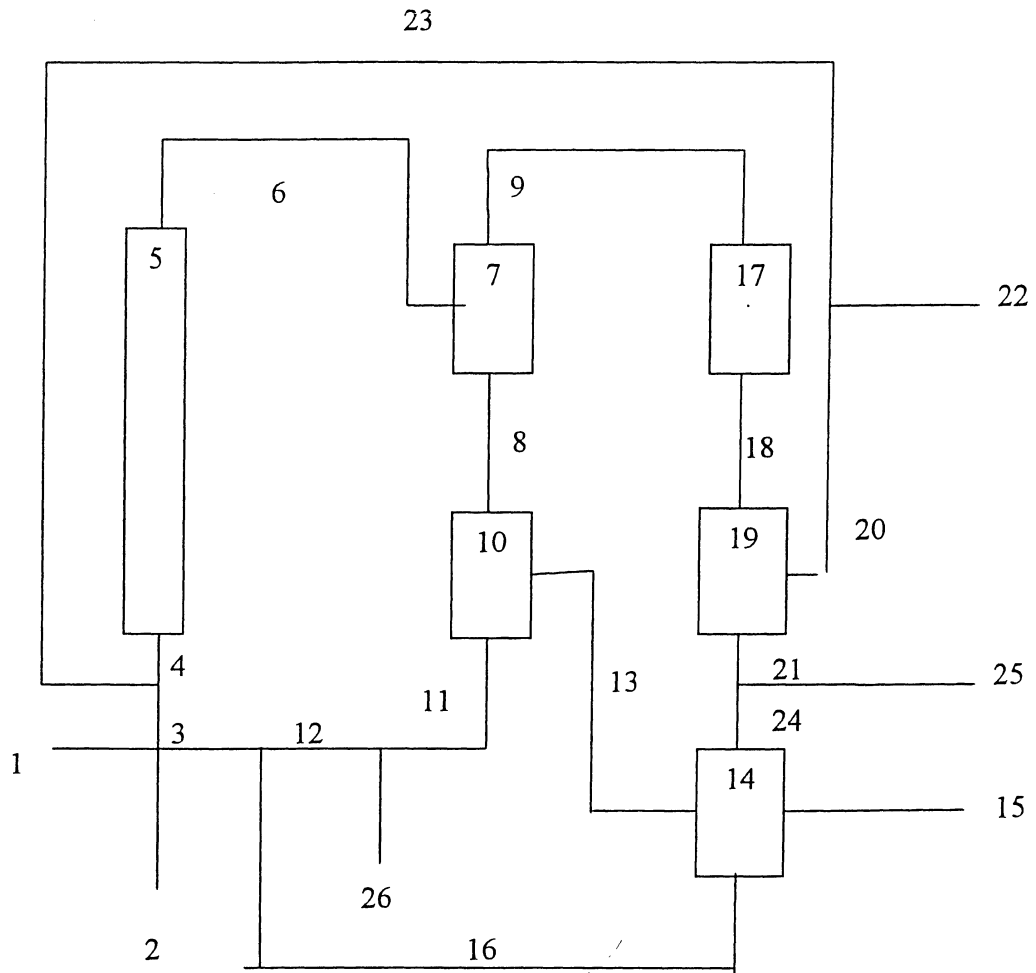
四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

醛醇縮合之方法

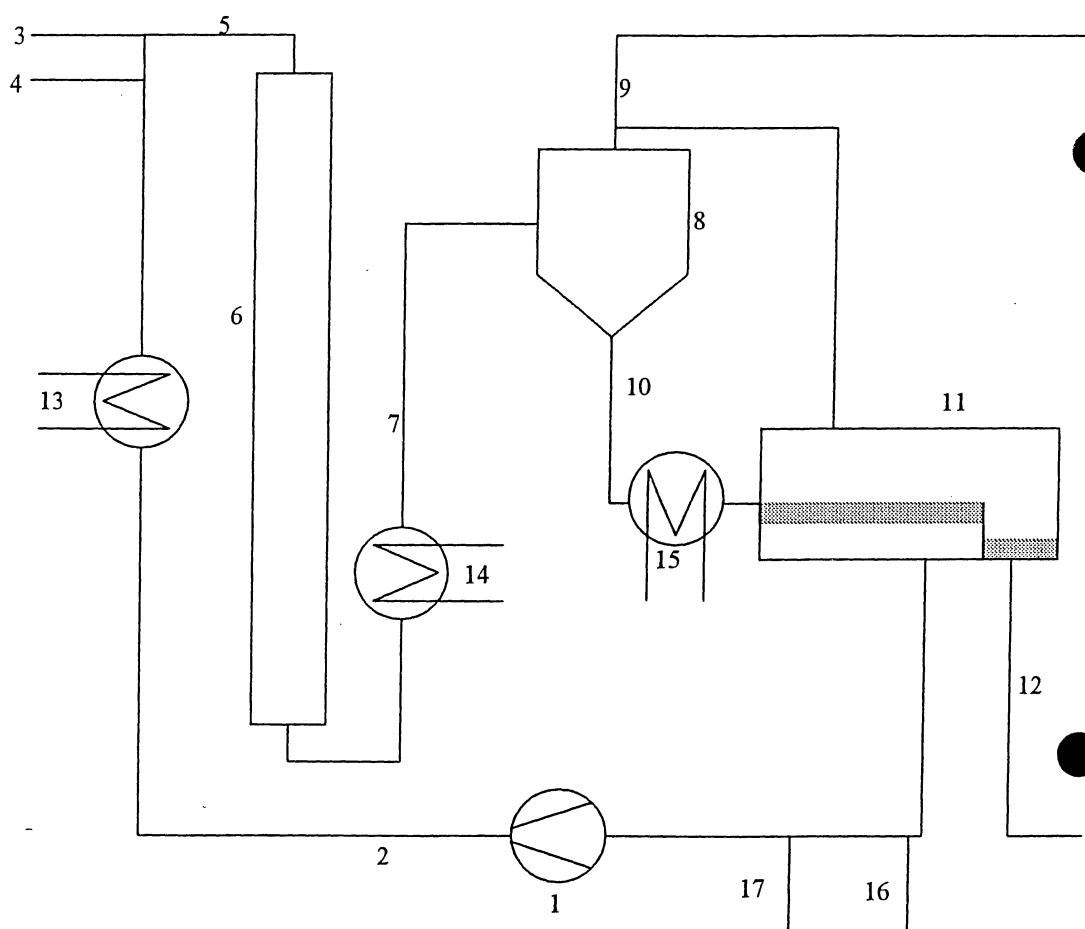
本發明係關於一種藉具有 1 至 15 個碳原子之醛及 / 或酮之鹼催化醛醇縮合以製備 α, β -不飽和酮基化合物之方法，其中在絕熱反應中以觸媒水溶液反應醛及 / 或酮，而且以此方式得到之反應混合物接受快速蒸餾。

英文發明摘要 (發明之名稱： **Process for carrying out aldol condensations**)

The invention relates to a process for preparing α, β -unsaturated keto compounds by base-catalyzed aldol condensation of aldehydes and/or ketones having from 1 to 15 carbon atoms, in which the aldehydes and/or ketones are reacted with an aqueous catalyst solution in an adiabatic reaction and the reaction mixture obtained in this way is subjected to a rapid distillation.



第1圖



第2圖

公告本

六、申請專利範圍

第 89119310 號「醛醇縮合之方法」專利案

(93 年 7 月 19 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種藉由具有 1 至 15 個碳原子之醛及 / 或 酮之鹼催化醛醇縮合以製備 α, β -不飽和酮基化合物之方法，其特徵為在絕熱反應中以 0.1~10 重量%之觸媒水溶液反應醛及 / 或 酮，而且以此方式得到之反應混合物在快速蒸餾中分離成包括水、醛及 / 或 酮之頂部產物，及包括 α, β -不飽和酮基化合物與水性觸媒相之底部產物，

其中醛醇縮合係在 1.1 至 20 巴之壓力進行，且反應混合物在快速蒸餾階段之停留時間不超過 1 分鐘；

其中觸媒水溶液係自鹼金屬、或鹼土金屬化合物、或三級胺形式之氫氧化物、碳酸氫鹽、碳酸鹽、羧酸鹽或其混合物之水溶液中所選出之至少一種。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將頂部產物分離成有機相與水相。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中頂部產物之有機相回到醛醇縮合反應。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中將底部產物分離成有機相與水性觸媒相。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中水性觸媒相回到醛醇縮合反應。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中快速蒸餾為急驟蒸餾、在落膜蒸發器中之蒸餾、在薄膜蒸發器中之蒸餾、或在組合落膜 / 薄膜蒸發器中之蒸餾。
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中醛醇縮合在至少一個管式反應器中進行。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中為醛醇縮合在至少一個攪拌反應器中進行。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中為所使用之觸媒水溶液為氫氧化鈉水溶液。